

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-175004

⑤ Int.Cl.

C 08 F 10/00
4/62

識別記号

MFG
101

庁内整理番号

7445-4J

⑥公開 昭和63年(1988)7月19日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑦発明の名称 α -オレフィンの重合方法

⑧特 頼 昭62-4989

⑨出 頼 昭62(1987)1月14日

⑩発明者 简井俊之 広島県大竹市御園1丁目3番6号
 ⑪発明者 豊田昭徳 山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号
 ⑫発明者 柏典夫 山口県岩国市室の木町1丁目2番9号
 ⑬出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
 ⑭代理人 弁理士 中嶋重光

明細書

1. 発明の名称

 α -オレフィンの重合方法

2. 特許請求の範囲

(1) (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または構からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子および共役 π 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、および

(C) アルミノオキサン、から形成される触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合させることを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

(2) (A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または構からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配位子

および共役 π 電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、

(C) アルミノオキサン、および

(D) n-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物、

から形成される触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合させることを特徴とする α -オレフィンの重合方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な高活性重合触媒の存在下における α -オレフィンの重合方法に関する。さらに詳細には、特定の遷移金属化合物及びアルミノオキサンからなる触媒の存在下に α -オレフィンを重合する方法に関する。

(従来の技術)

従来、 α -オレフィンの重合方法としては、チタン化合物と有機アルミニウム化合物からなるチタン系触媒またはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物からなるバナジウム化合物系触媒の存在下に、エチレン・ α -オレフィンを共重合する方法が知られている。一般に、チタン系触媒で得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は分子量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性が劣っていた。また、バナジウム系触媒で得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チタン系触媒で得られるものにくらべて分子量分布および組成分布は狭くなりかつ透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、これらの性能が要求される用途にはなお不充分であり、さらにこれらの性能の改善された α -オレフィン重合体、とくにエチレン・ α -オレフィン共重合体が要求されている。

一方、新しいチーグラー型オレフィン重合触媒としてジルコニウム化合物およびアルミノオキサン

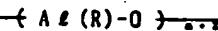
からなる触媒が最近提案されている。

特開昭58-19309号公報には、下記式(シクロペンタジエニル)、 $Mg R_2 Hal$
(ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁~C₆アルキル、ハロゲンであり、Mgは遷移金属であり、Halはハロゲンである。)

で表わされる遷移金属原子化合物と、下記式
 $A E_2 OR_n (A E_2 (R)-O)$

(ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4~20の数である。)

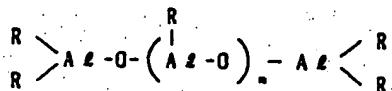
で表わされる線状アルミノオキサン又は下記式



(ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである。)で表わされる環状アルミノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよびC₃~C₁₂の α -オレフィンの1種または2種以上を-50℃~200℃の温度で重合させる方法が記載されている。同公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の α -オ

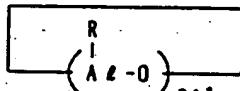
レフィンまたは混合物の存在下でエチレンの重合を行なうべきことが記載されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式



(ここで、nは2~40であり、RはC₁~C₆アルキルである。)

で表わされる線状アルミノオキサンおよび下記式



(ここで、nおよびRの定義は上記と同じである。)で表わされる環状アルミノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、例えばメチルアルミノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当たりかつ1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られる

と記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式



(ここで、R'はC₁~C₁₂アルキルであり、R''はR'であるかまたは結合して-O-を表す。)

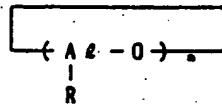
で表わされるアルミノオキサン化合物を先ずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン重合用触媒を製造する方法が開示されている。同公報には、上記触媒がエチレンとC₃~C₁₂の α -オレフィンの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノー、ジー、もしくはトリーシクロペンタジエニルまたはその誘導体(とアルミノオキサンの組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ベンタメチルシクロペンタジエ

ニル)ジルコニウムジメチルとアルミノオキサンを触媒として、エチレンとプロピレンを重合させて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムクロライドおよびアルミノオキサンを触媒としてエチレンとプロピレンを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4.8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分から成る数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布(M_w/M_n)4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分から成るLLDPEとエチレン-ブ

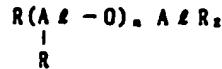
ロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報にはエチレンを単独でまたは炭素数3以上の α -オレフィンと共にメタロセンと下記式



(ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である。)

で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



(ここで、Rおよびnの定義は上記に同じである。)で表わされる線状アルミノオキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。同方法により得られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有しあつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

また、特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンを含む触媒

系を用いることにより、巾広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンとC₂~C₆の α -オレフィンの共重合体が製造されることが記載されている。同公報には上記共重合体が分子量分布(M_w/M_n)2~50を有することが記載されている。

以上の先行技術文献には、配位子としてシクロペントジエニル基などのアルカジエニル基、アルキル基および/またはハロゲン原子を有する遷移金属のメタロセン化合物とアルミノオキサンとを組合せた触媒系が α -オレフィンの重合において高活性であることがそれぞれ提案されている。しかし、これらのメタロセン化合物、特にアルキル基含有メタロセン化合物はエアーまたは水分に対し不安定であるので取り扱いに特別な配慮が必要であることなどの欠点があつた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記目的は、本発明に従い、

(A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または構からなるヘテロ原子との結合を形成することができるヘテロ原子含有配位子および共役π電子を

有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、および、

(C) アルミノオキサン、
から形成される触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合させることを特徴とする α -オレフィンの重合方法により達成することができ、さらには、

(A) 遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または構からなるヘテロ原子との結合を形成することができるヘテロ原子含有配位子および共役π電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物、

(B) 周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物、

(C) アルミノオキサン、および

(D) n-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物、

から形成される触媒の存在下に、 α -オレフィンを重合させることを特徴とする α -オレフィンの重合方法、により達成することができる。

本発明においては、触媒の安定性が向上するという特徴がある。さらには、本発明の方法により得られるマークオレフィン重合体は、分子量分布および組成分布が狭いという特徴を有している。以下本発明において詳細に説明する。

本発明において、重合という語は単独重合のみならず共重合を包含した意で用いることがあり、また、重合体という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いることがある。

本発明において使用される触媒は、遷移金属触媒成分（A）、周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素のハロゲン含有無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物（B）およびアルミノオキサン（C）から形成される。触媒成分（A）は、遷移金属原子と酸素、硫黄、窒素または燐からなるヘテロ原子との結合を形成することのできるヘテロ原子含有配

位子および共役電子を有する配位子をそれぞれ有する遷移金属化合物であり、該触媒 (A) における遷移金属は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムなる群から選択される周期律表IVB族の遷移金属である。触媒成分 (A) における遷移金属としてチタンおよびジルコニウムが好ましく、ジルコニウムがとくに好ましい。

該遷移金属化合物触媒成分(A)としては、例えば下記式(1)



(ここで、H はチタン、ジルコニウムまたはハフニウム原子を示し、R¹ はシクロアルカジエニル基を示し、R² は、OR^a、SR^b、NR^c または PR^d より選ばれる基であり R³ および R⁴ は、シクロアルカジエニル基、アリール基、アラルキル基、アルキル基、シクロアルキル基、ハロゲン原子または水素原子であり、R^a、R^b、R^c および R^d は水素原子またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などの炭化水素基、シリル基であり、2 個の R^c および R^d

どを例示することができ、ハロゲン原子としては、
フッ素、塩素、臭素などを例示することができる。

該ジルコニウム化合物としては、次の化合物を
例示することができる。

ビス(シクロペントジエニル)メトキシジルコ
ロウムクロリド

ビス(シクロバンタジエテル)エトキシジルコ

ニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)ブトキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)2-エチルヘキソキシジルコニウムクロリド、

ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニアムエトキシド、

ビス(シクロペントジエニル)メチルジルコニアムブトキシド、

ビス(シクロペントジエニル)エチルジルコニアムエトキシド、

ビス(シクロヘンタジエニル)フェニルジルコニウムエトキシド

ビス(シクロペントジエニル)ベンジルジルコニウムエトキシド、
 ビス(メチルシクロペントジエニル)エトキシジルコニウムクロリド、
 ビス(インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)エトキシジルコニウム、
 ビス(シクロペントジエニル)ブトキシジルコニウム、
 ビス(シクロペントジエニル)2-エチルヘキソキシジルコニウム、
 ビス(シクロペントジエニル)フェノキシジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)シクロヘキソキシジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)フェニルメトキシジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)メチルジルコニウムフェニルメトキシド、

ビス(シクロペントジエニル)トリメチルシリジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)トリフェニルシリキシジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)チオフェニルジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)チオエチルジルコニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)ビス(ジメチルアミド)ジルコニウム、
 ビス(シクロペントジエニル)ジェチルアミドジルコニウムクロリド、
 エチレンビス(インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、
 エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル)エトキシジルコニウムクロリド、
 该チタン化合物としては、次の化合物を例示することができる。
 ビス(シクロペントジエニル)エトキシチタンクロリド、

ビス(シクロペントジエニル)メチルチタンエトキシド、
 ビス(シクロペントジエニル)フェノキシチタンクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)トリメチルシリキシチタンクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)チオフェニルチタンクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)ビス(ジメチルアミド)チタン、
 ビス(シクロペントジエニル)エトキシチタン、
 该ハフニウム化合物としては、次の化合物を例示することができる。
 ビス(シクロペントジエニル)エトキシハフニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)ブトキシハフニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)メチルハフニウム

ムエトキシド、
 ビス(シクロペントジエニル)フェノキシハフニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)チオフェニルハフニウムクロリド、
 ビス(シクロペントジエニル)ビス(ジエチルアミド)ハフニウム、
 该遷移金属化合物は、Donald R.Gray (Inorg. Chem., 10, 2143 (1971))、H.Suzuki (Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 2460 (1975))、E.G.Muller (J. Organometal Chem., 111, 73 (1976))、H.Köpf (J. Organometal Chem., 14, 353 (1968))、G.Chandra (J. Chem. Soc. (A), 1940 (1968))らの報告またはビス(シクロペントジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノバイドライドのようなハイドライド化合物とアルコール、フェノール、チオアルコール、チオフェノールなどを反応させることによって合成することができる。
 本発明における触媒成分(B)は、周期律表第Ⅳ族、第Ⅴ族および第Ⅵ族の元素のハロゲン含有

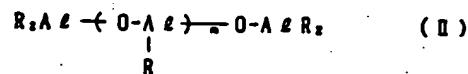
無機化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種のハロゲン含有無機化合物である。

上記周期律表第Ⅳ族、第Ⅴ族および第Ⅵ族の元素のハロゲン含有無機化合物(B)としては、ハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化ホウ素化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化リン化合物、ハロゲン化バナジウム化合物などを例示することができる。ハロゲン化ケイ素化合物として具体的には、四塩化ケイ素、四ヨウ化ケイ素、トリクロロシランなどを例示でき、ハロゲン化アルミニウム化合物としては、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、三フッ化アルミニウムなどを例示でき、ハロゲン化ホウ素化合物としては、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素などを例示でき、ハロゲン化チタン化合物としては、四塩化チタン、三塩化チタン、四臭化チタンなどを例示でき、ハロゲン化リン化合物としては、オキシ塩化リン、五塩化リン、三塩化リンなどを例示でき、バナジウム化合物としては、オキシ塩化バナジウム、四塩化バナジウム、

三塩化バナジウムなどを例示できる。これらの中でハロゲン化ケイ素化合物、ハロゲン化アルミニウム化合物、ハロゲン化チタン化合物、ハロゲン化バナジウム化合物が好ましく、特にハロゲン化ケイ素化合物が好ましい。

触媒成分(C)はアルミノオキサンである。

触媒成分(C)として使用されるアルミノオキサンとして、一般式(Ⅱ)および一般式(Ⅲ)



で表わされる有機アルミニウム化合物を例示することができる。該アルミノオキサンにおいて、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、とくに好ましくはメチル基であり、。は好ましくは5以上の整数を示し、とくに好ましく

は10以上の整数、とりわけ好ましくは20ないし100の整数である。該アルミノオキサンの製造法としてたとえば、次の方法を例示することができる。

(1) 吸着水を含有する化合物、結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液にトリアルキルアルミニウムを添加して反応させる方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウム等に直接水を作用させる方法。

これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。なお、該アルミノオキサンには少量の有機金属成分を含有していても差しつかえない。

本発明で使用される触媒は上記遷移金属化合物触媒成分(A)、(B)および(C)を接触させることにより形成させることができる。

本発明の方法においては、上記触媒成分の接触

順序には制限はないが、触媒成分(A)と(B)を接触させた後、触媒成分(C)を接触させる方法が好ましい。

本発明の方法において、該ハロゲン含有無機化合物(B)の使用割合は、該遷移金属化合物(A)1モルに対する該ハロゲン含有無機化合物のモル数として、通常は0.1ないし20モル、好ましくは0.2ないし10モル、より好ましくは0.3ないし5モルの範囲である。

本発明の方法において、該遷移金属化合物(A)および該ハロゲン含有無機化合物(B)の反応は、一般には有機溶媒中で実施される。有機溶媒としては、ベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロベタン、シクロベンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素などを例示することができる。

該有機溶媒のうちでは、芳香族炭化水素が好ま

しい。

本発明の方法における、反応系内の該ハロゲン含有無機化合物(B)の濃度は周期律表第Ⅲ族、第Ⅳ族および第Ⅴ族の元素に換算して通常 1×10^{-3} ないし1グラム原子/ℓ、好ましくは 1×10^{-4} ないし0.1グラム原子/ℓの範囲に維持され、反応系内の該遷移金属化合物(A)の濃度は遷移金属原子に換算して通常 1×10^{-3} ないし1グラム原子/ℓ、好ましくは 1×10^{-4} ないし0.1グラム原子/ℓの範囲に維持される。

反応の際の温度は、通常0ないし100℃、好ましくは10ないし80℃であり、反応に要する時間は、通常0.1分以上、好ましくは1分ないし200分の範囲である。

上記のごとく得られた遷移金属化合物触媒成分はシリカ、アルミナ、マグネシアなどの無機担体またはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチル-1-ベンテン、ステレンなどの有機重合体などの有機担体に担持し固体触媒としても使用することができる。

シクロヘキサン、シクロオクタンなどの脂環族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族系炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などその他に、原料のオレフィンも炭化水素媒体となる。

本発明の方法において、懸濁重合法、溶解重合法などの液相重合法が通常採用されるが気相重合法を採用することもできる。重合反応の際の温度は通常は-50ないし230℃、好ましくは-20ないし200℃の範囲である。

本発明の方法を液相重合法で実施する際の該遷移金属化合物の使用割合は、重合反応系内の遷移金属原子の濃度として通常は 10^{-3} ないし 10^{-2} グラム原子/ℓ、好ましくは 10^{-4} ないし 10^{-3} グラム原子/ℓの範囲である。また、アルミノオキサンの使用割合は、重合反応系内のアルミニウム原子の濃度として通常は 10^{-4} ないし 10^{-1} グラム原子/ℓ、好ましくは 10^{-3} ないし 5×10^{-3} グラム原子/ℓの範囲であり、また重合反応系内の遷移金属原子に対するアルミニウム金属原子の比として通常は25

本発明の方法において、重合反応に供給されるオレフィンとして具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ベンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどのα-オレフィンを例示することができ、これらの二種以上の混合成分を重合に供することもでき、必要に応じてジエンなどのポリエンを共重合することもできる。本発明の方法を二種以上のα-オレフィンの混合成分の共重合、例えば、エチレンとα-オレフィンの共重合、エチレン以外の相異なるα-オレフィンの共重合に適用すると組成分布および分子量分布の狭い共重合体が得られるのでとくに好適である。

本発明の方法において、オレフィンの重合反応は通常は炭化水素媒体中で実施される。炭化水素媒体として具体的には、ブタン、イソブタン、ベンタン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族系炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、

ないし 10^7 、好ましくは 10^6 ないし 10^8 の範囲である。

本発明の方法において触媒構成成分としてn-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物(D)を用いることによりアルミノオキサンの使用量を減少させても優れた重合活性でオレフィンを重合することができ、かつ分子量の大きいオレフィン重合体を製造することができる。n-アルキル基以外の炭化水素基としては、イソアルキルなどの分枝鎖を有するアルキル基、シクロアルキル基、アリール基などを例示することができる。該有機アルミニウム化合物として具体的には、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ2-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルブチルアルミニウム、トリ3-メチルベンチルアルミニウム、トリ4-メチルベンチルアルミニウム、トリ2-メチルヘキシルアルミニウム、トリ3-メチルヘキシルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミ

ニウム、トリシクロヘキシルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム、トリフエニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、イソブチルアルミニウムメトキシド、イソブチルアルミニウムエトキシド、イソブチルアルミニウムイソプロポキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシドなどを例示することができる。これらの有機アルミニウム化合物のうちでは分枝型のアルキル基を有するアルミニウム化合物が好ましく、とくにトリアルキルアルミニウム化合物であることが好ましい。また、一般式



($n=1, 2, 3$ は正の整数であり、 $n=2$ である)で表わされるイソブレンアルミニウムも好ましい。なお、重合系内で上記有機アルミニウム化合物が形成されるような化合物、例えば、ハロゲン化アルミニウムとアルキルリチウムまたはハロゲ

ン化アルミニウムとアルキルマグネシウムなどを添加しても差しつかえない。また、上記有機アルミニウム化合物 (D) と水との反応により形成されるアルミノオキサンを添加することもできる。

また、n-アルキル基以外の炭化水素基を有する有機アルミニウム化合物 (D) を用いる本発明の方法において、アルミノオキサンの使用量は反応系内のアルミニウム原子に換算して 3 ミリグラム原子 / g 以下、好ましくは 0.01 ないし 2 ミリグラム原子 / g、とくに好ましくは 0.02 ないし 1 ミリグラム原子 / g の範囲である。また、反応系内における該アルミノオキサン成分 (C) および有機アルミニウム化合物成分 (D) の合計のアルミニウム原子の總量に対するアルミノオキサン成分 (C) のアルミニウム原子の割合は通常 1 ないし 80%、好ましくは 2 ないし 75%、とくに好ましくは 5 ないし 70% の範囲にあり、同様に有機アルミニウム化合物成分 (D) のアルミニウム原子の割合は通常 20 ないし 99%、好ましくは 25 ないし 98%、とくに好ましくは 30 ないし 95% の範囲にある。

本発明の方法において、反応系内の該遷移金属原子に対する該アルミノオキサン成分 (C) および有機アルミニウム化合物成分 (D) の總量のアルミニウム原子の比は通常は 20 ないし 10000、好ましくは 50 ないし 5000、とくに好ましくは 100 ないし 2000 の範囲である。

本発明の重合方法において、重合体の分子量は、水素および/または重合温度によって調節することができる。

本発明の方法において、重合反応が終了した重合反応混合物を常法によって処理することにより本発明の重合体を得ることができる。

本発明の実施例における分子量分布 (M_w/M_n) およびエチレン系重合体における組成分布 (B 値) は以下のようにして求めた。

M_w/M_n の測定は、武内署、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

(1) 分子量既知の標準ポリスチレン(東洋ソーダ(製) 単分散ポリスチレン)を使用して、分子

量 M とその GPC (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量 M と EV (Elution Volume) の相関図校正曲線を作成する。この時の濃度は 0.02 wt% とする。

(2) GPC 測定により試料の GPC クロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 M_n 、重均分子量 M_w を算出し M_w/M_n 値を求める。その際のサンプル調製条件および GPC 測定条件は以下の通りである。

(サンプル調製)

- (イ) 試料を 0.1 wt% になるように o-ジクロルベンゼン溶媒とともに三角フラスコに分取する。
- (ロ) 三角フラスコを 140°C に加温し、約 30 分間攪拌し、溶解させる。
- (ハ) その濁液を GPC にかける。

(GPC 測定条件)

次の条件で実施した。

- (イ) 装置 Waters 社製 (150C-ALC/GPC)
- (ロ) カラム 東洋ソーダ製 (GMH タイプ)
- (ハ) サンプル量 400 μl

(二) 温 度 140 ℃

(水) 流 速 1 ml/min

共重合体中のn-デカン可溶部量(可溶部量の少ないものの組成分布が狭い)の測定は、共重合体約3gをn-デカン450mlに加え、145℃で溶解後、23℃まで冷却し濾過によりn-デカン不溶部を除き、濾液よりn-デカン可溶部を回収することにより行った。

さらに、エチレン系共重合体は、下記式(I)

$$B = \frac{P_{\alpha_e}}{2 P_0 \cdot P_e} \quad (P_0 \neq 0) \quad (I)$$

(式中、 P_e は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_0 はα-オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{α_e} は全dyad連鎖のα-オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す)で表わされるB値が、下記式(II)

$$1.00 \leq B \leq 2 \quad (II)$$

を満足する範囲にある。

上記B値は共重合体鎖中における各モノマー成分の分布状態を表わす指標であり、G. J. Ray

(Macromolecules, 10, 733 (1977))、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982))、J. Polymer Science, Polymer Physics Ed., 11, 275 (1973))、K. Kusura (Polymer, 25, 441 (1984))らの報告に基づいて、上記定義の P_e 、 P_0 および P_{α_e} を求めることによって算出される。上記B値が大きい程、プロック的な連鎖が多く、エチレンおよびα-オレフィンの分布が一樣であり、組成分布の狭い共重合体であることを示している。

本発明のエチレン系共重合体は、好ましくは下記の如きB値を有している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合:

$$1.0 + 0.3 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_e \leq B \leq 1 / (1 - P_e),$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合:

$$1.3 - 0.3 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_e \leq B \leq 1 / P_e,$$

なお、組成分布B値は、10mmの試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロロブタジエンに均一に溶解させた試料の¹³C-NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7μsec、積算回数2000~5000回の測定条件の下で測定し、このスペクトルから P_e 、 P_0 、 P_{α_e} を求めるこにより算出した。

【実施例】

次に、本発明の方法を実施例によつて具体的に説明する。

実 施 例 1

アルミニオキサンの調製

充分にアルゴン置換した200mlのフラスコに

MgCl₂·6H₂O 5.6gとトルエン50mlを装入し、0℃に冷却後、トルエン50mlで希釈したトリメチルアルミニウム100mmolを滴下した。続いて、70℃まで昇温し、その温度で80時間反応を続けた。反応後、濾過により固液分離を行い、分離液よりトルエンを除き、白色固体のメチルアルミニオキサンを得た。重合には、このメチルアルミニオキサンを再びトルエンに溶解して用いた。このメチルアルミニオキサンのベンゼン中の凝固点降低により求めた分子量は1660であり触媒成分(C)中に示したm値は27であつた。

ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した100mlのフラスコにビス(シクロペントタジエニル)エトキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液(Zr 0.031グラム原子/ml)15.7mlと四塩化ケイ素のトルエン溶液(Si 1.0グラム原子/ml)0.24mlを加え、室温で0.5時間反応させ、引き続きメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(AZ 0.85グラム原子/ml)19mlを加え、更に室温で0.5時間反応させること

によりジルコニウム触媒成分を得た。

重合

充分に窒素置換した内容積 500ml のガラス製オートクレーブに精製トルエン 250ml を装入し、エチレンとプロピレンの混合ガス（それぞれ 60 ml / hr. 、 40 ml / hr. ）を流通させ、 20°C で 10 分間保持した。続いて、メチルアルミニノオキサンをアルミニウム原子換算で 1.25 ミリグラム原子、上記で調製したジルコニウム触媒成分をジルコニウム原子換算で 2.5×10^{-4} ミリグラム原子装入し重合を行つた後、少量のイソブロパノールを添加し重合を停止した。ポリマー溶液を多量のメタノール中に投入することによりポリマーを析出させ、 130 °C で 1 晩減圧乾燥した。乾燥後のポリマーの収量は 4.9 g であり、単位ジルコニウム当たりの活性は 19,600 g ポリマー / ミリグラム原子 Zr であつた。このエチレン・プロピレンコポリマーのエチレン含量は 82.8 モル % 、 MFR は 0.42 g / 10min 、 η_{inh}/η_{ref} は 1.93 、 B 値は 1.16 であつた。

実施例 2

ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した 100ml のフラスコにビス（シクロペンタジエニル）エノキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液（ Zr 0.031 グラム原子 / l ） 14.5 ml とトリクロロシランのトルエン溶液（ SiI₃ 1.0 グラム原子 / l ） 0.25 ml を加え、室温で 0.5 時間反応させ、引き続き実施例 1 で調製したメチルアルミニノオキサンのトルエン溶液（ Al 0.85 グラム原子 / l ） 17 ml を加え、室温で 10 分間反応させることによりジルコニウム触媒成分を得た。

重合

実施例 1 と同様に行い、エチレン含量 83.5 モル % 、 MFR 0.34 g / 10min 、 η_{inh}/η_{ref} 2.05 、 B 値 1.15 のエチレン・プロピレンコポリマー 4.4 g を得た。

実施例 3

ジルコニウム触媒成分の調製

実施例 1 において四塩化ケイ素の代わりに四塩化チタンのトルエン溶液（ Ti 1.0 グラム原子 / l ） 1 ml を加えた以外は実施例 1 と同様に行つた。

重合

実施例 1 と同様に行いエチレン含量 87.2 モル % 、 MFR 0.63 g / 10min 、 η_{inh}/η_{ref} 1.93 、 B 値 1.12 のエチレン・プロピレンコポリマー 5.8 g を得た。

実施例 4

ジルコニウム触媒成分の調製

実施例 1 において四塩化ケイ素の代わりに三塩化バナジルのトルエン溶液（ V 1.0 グラム原子 / l ） 1 ml を加えた以外は実施例 1 と同様に行つた。

重合

実施例 1 と同様に行いエチレン含量 86.4 モル % 、 MFR 0.83 g / 10min 、 η_{inh}/η_{ref} 1.94 、 B 値

1.13 のエチレン・プロピレンコポリマー 4.8 g を得た。

実施例 5

アルミニノオキサンの調製

充分に窒素置換した 400ml のフラスコに $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 37 g とトルエン 125 ml を装入し、 0 °C で冷却後、トルエン 125 ml で希釈したトリメチルアルミニウム 500 mmole を滴下した。次に、 40 °C まで昇温し、その温度で 10 時間反応を続けた。反応後、滤過により固液分離を行い、更に滤液よりトルエンを除去することによって白色固体のメチルアルミニノオキサン 13 g を得た。ベンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は 930 であり、触媒成分（ C ）中に示した m 値は 14 であつた。

ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した 100ml のフラスコにビス（シクロペンタジエニル）エトキシジルコニウムモノクロリドのトルエン溶液（ Zr 0.038 グラム原子 / l ） 12.8 ml と四塩化ケイ素のトルエン溶液

(Si 1グラム原子/ℓ) 0.24mを加え、室温で0.5時間反応させた。引き続きメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(Aℓ 2.6グラム原子/ℓ) 6.2mおよびトルエン26.6mを加え、再び室温で0.5時間反応させジルコニウム触媒成分を得た。

重合

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレーブにヘキサン500m、4-メチル-1-ペンテン500mおよびトリイソブチルアルミニウム1.0ミリグラム原子を注入し、55℃まで昇温した。その後、上記で調製した触媒成分(ジルコニウム原子換算で0.003ミリグラム原子)をエチレンで圧入し、重合を開始した。全圧を7kg/cm²ゲージに保つようにエチレンを連続的に供給し、60℃で1時間重合を行った。その後の操作は実施例1と同様に行い、MFR 0.90g/10min、密度0.903g/cm³、η_d/η_n 2.81、室温デカン可溶部重量分率1.6wt%のポリマー25.4gを得た。

比較例1

実施例5の重合において、トリイソブチルアルミニウムを用いなかつた以外は実施例5と同様に重合を行つたがポリマーはほとんど得られなかつた。

実施例8

ジルコニウム触媒成分の調製

充分に窒素置換した100mのフラスコにビス(シクロペントジエニル)エトキシジルコニウムクロリド((シクロペントジエニル)₂ZrCl₂·Et₂O)のトルエン溶液(Zr 0.038グラム原子/ℓ) 6.4m、四塩化ケイ素のトルエン溶液(Si 1グラム原子/ℓ) 0.24mおよび実施例5で調製したメチルアルミニオキサンのトルエン溶液(Aℓ 2.6グラム原子/ℓ) 6.2m更にトルエン27mを加え室温で0.5時間反応させジルコニウム触媒成分を得た。

重合

実施例5と同様に行い、MFR 1.47g/10min、

実施例6

ジルコニウム触媒成分の調製

実施例5において四塩化ケイ素の代わりに三塩化アルミニウム0.2gおよびトルエン20mを加え、40℃で0.5時間反応させた。引き続き、実施例5で合成したアルミニオキサンのトルエン溶液(Aℓ 2.6グラム原子/ℓ) 6.5m加え、室温で0.5時間反応させ、ジルコニウム触媒成分を得た。

重合

実施例5と同様に行いMFR 1.12g/10min、密度0.904g/cm³、η_d/η_n 2.90、室温デカン可溶部重量分率1.7wt%のポリマー22.0gを得た。

実施例7

実施例5の重合において、トリイソブチルアルミニウムの代わりにトリ(2-エチルヘキシル)アルミニウムを用いた以外は実施例5と同様に重合を行い、MFR 0.85g/10min、密度0.902g/cm³、η_d/η_n 2.85、室温デカン可溶部重量分率1.8wt%のポリマー24.0gを得た。

密度0.905g/cm³、η_d/η_n 2.87、室温デカン可溶部重量分率1.6wt%のポリマー20.6gを得た。

実施例9

ジルコニウム触媒成分の調製

実施例5においてメチルアルミニオキサンを12.5m用いた以外同様な操作を行つた後、更にn-デカン20mを加えた。その後、室温下、エバボレーターによりトルエンを除去することにより固体が折出しn-デカンに懸濁したジルコニウム触媒成分を得た。

重合

充分に窒素置換した2ℓのステンレス製オートクレーブにシクロヘキサン250m、4-メチル-1-ペンテン750m、トリイソブチルアルミニウム1.0ミリグラム原子および水素80m(20℃)を注入し、70℃まで昇温した。その後、上記で調製した触媒成分(ジルコニウム原子換算で0.003ミリグラム原子)をエチレンで圧入し、重合を開始した。全圧を25kg/cm²ゲージに保つようにエチレン

ンを連続的に供給し、80℃で1時間重合を行つた。
その後の操作は実施例1と同様に行いMFR 1.06
g/10min、密度 0.922 g/cm³、Mn/Mw 2.59、
室温デカン可溶部重量分率 0.1wt%のポリマー 1
55 gを得た。

(効 果)

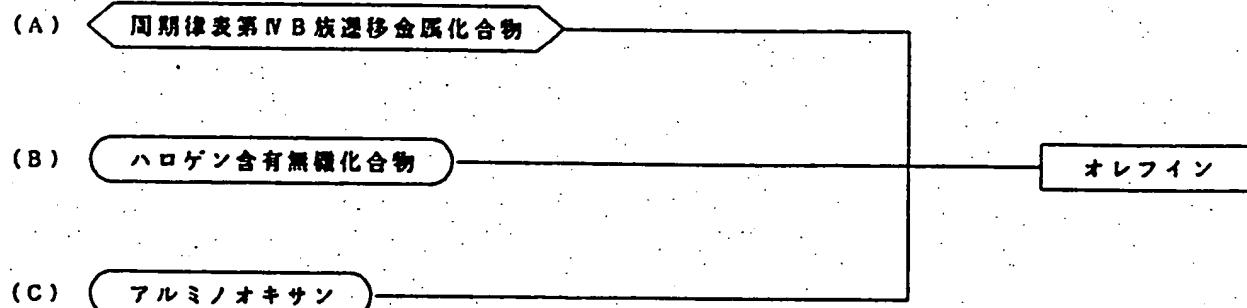
本発明により高活性で分子量分布及び組成分布
が狭いα-オレフィン重合体を容易に得ることが
できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、本発明のオレフィンの
重合における触媒の調製の1例を示すフローチャ
ート図である。

出願人 三井石油化学工業株式会社
代理人 山 口 和

第 1 図



第 2 図

